

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88021 A1

- |   |                              |  |
|---|------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類:  | C08J 3/16                    | 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 大須賀正宏 (OOSUKA, Masahiro) [JP/JP]. 武井精二 (TAKEI, Seiji) [JP/JP]; 〒214-0014 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社 東京技術・情報センター内 Kanagawa (JP). |
| (21) 国際出願番号:  | PCT/JP01/04153               |  |
| (22) 国際出願日:   | 2001 年 5 月 18 日 (18.05.2001) |  |
| (25) 国際出願の言語:   | 日本語                          | (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).  |
| (26) 国際公開の言語:   | 日本語                          |  |
| (30) 優先権データ:<br>特願2000-149069 2000 年 5 月 19 日 (19.05.2000) JP   |                              | (81) 指定国 (国内): CN, US.   |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).  |                              | (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).   |
| (72) 発明者; および   |                              | 添付公開書類:<br>国際調査報告書   |
| (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村浩二 (MATSUMURA, Kouji) [JP/JP]. 鳥谷明弘 (TORITANI, Akihiro) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1 |                              | 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。   |

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC POLYMER

(54) 発明の名称: アクリル系重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a powder which is excellent in powder properties such as handleability, flowability, and antiblocking property, has excellent redispersibility during melt-kneading together with other resin(s), and is reduced in fish-eye generation. The process comprises spraying an emulsion polymerization latex containing an acrylic polymer as the main component in a drying chamber, simultaneously introducing a drying gas thereinto through an inlet of the drying chamber to dry the latex and thereby form a powder of the acrylic polymer, and collecting the powder through an outlet of the drying chamber. In this process, the spraying of the latex is conducted with a spray nozzle, the temperature of the gas around the inlet of the drying chamber is regulated to below 200°C, and the temperature of the gas around the outlet of the drying chamber is regulated to a temperature lower than the temperature higher by 30°C than the minimum film-forming temperature of the emulsion polymerization latex. Thus, a powder having excellent performances is obtained.

[続葉有]

WO 01/88021 A1



---

(57) 要約:

本発明は、ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ他の樹脂との熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイの発生量が少ない粉体を得ることを目的とする。

アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを、乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用気体を送り込み、前記ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得て、この粉体を乾燥器の出口部より回収するアクリル系重合体の製造方法において、上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥器入口部付近の気体温度を200℃未満とし、かつ乾燥器の出口部付近の気体温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とすることによって、優れた性能の粉体を得られる。

## 明細書

## アクリル系重合体の製造方法

## 技術分野

本発明は、アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスから、アクリル系重合体の粉体を製造する方法に関し、詳しくは、流動性などの粉体特性が良好で、かつ他の樹脂と熔融混練する際の再分散性が良好な粉体が得られるアクリル系重合体の製造方法に関する。

本出願は日本国への特許出願（特願 2000-149069）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

## 背景技術

塩化ビニル樹脂等の各種プラスチック製品の改質剤として用いられるアクリル系重合体は、一般に、乳化重合により製造される。そして、乳化重合後のアクリル系重合体は、最終的に他の樹脂と熔融混練して用いられるために、乳化重合後の乳化重合ラテックス（以下、単にラテックスとする）から粉体として回収される。

このようなラテックスからアクリル系重合体（ポリマー）を粉体で回収する方法として、ラテックスを直接熱風中に噴霧して乾燥する噴霧乾燥法がある。

そして、このようにして得られた上記アクリル系重合体の粉体（以下、単に粉体とする場合がある）には、改質剤として用いるために、次のような粉体性能が要求される。

（１）粉体取り扱い時のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性が優れること。（以下、これらの特性を粉体特性とする。）

（２）塩化ビニル樹脂等の他の樹脂と熔融混練した際の分散性（以下、再分散性とする）に優れ、改質剤の未分散物に起因する魚の目状の欠陥（以下、フィッシュアイとする）の発生が少ないこと。

上記（１）の粉体特性は、粉体の粒子径が小さい程、また粉体の構造が粗な程

悪化するのに対し、上記（２）の再分散性については、逆に粉体の粒子径が小さい程、また粉体の構造が粗な程良好となる。

したがって、このような相反する要求を満足する粉体を得るためには、乾燥器の運転条件を制御することが必要となる。

例えば、特開平 8-169914 号公報においては、開始剤と後接触反応したラテックスを噴霧乾燥する方法において、乾燥器の出口温度を、ポリマーのガラス転移温度（以下  $T_g$  とする）を基準に設定する方法が記載されている。

しかしながら、この方法においては、ラテックスの噴霧方法として回転ディスクを使用しているため、得られる粉体の粒子径が小さく、流動性に劣るという問題があった。また、この回転ディスクを用いて粒子径の大きな粉体を回収しようとすると、微粉、粗粉が増加し粒度分布が極端に広くなり易く、その結果粉体性能の低下を招くことがあった。

また、乾燥器の出口温度をポリマーの  $T_g$  を基準として設定しているため、粉体の正確な粉体構造の制御ができず、その結果、粉体特性および再分散性を良好にできないという問題があった。これは、粒子の平均的な  $T_g$ （見掛けの  $T_g$ ）を用いた場合においても同様であった。

このように  $T_g$  を基準として出口温度を設定すると、粉体構造を正確に制御できない理由は、最近のアクリル系重合体粉体には、改質剤として多様な性能が要求されるため、その構造は多層構造であるものが多く、そして、このような多層構造体の  $T_g$  は一般に特定できないためであると考えられる。

このように、上記（１）の粉体特性および（２）の再分散性の両特性が優れた粉体を得るのは難しく、このような性能の粉体を得られる乾燥器の運転条件は、未だ報告されていない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを噴霧乾燥してアクリル系重合体粉体を得るアクリル系重合体の製造方法において、ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ他の樹脂との熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイの発生量が少なく、各種プラ

スチック樹脂の改質剤として好適な粉体が得られる乾燥器の運転条件を設定することである。

本発明者らは、アクリル系重合体の粉体特性および再分散性は、粉体の粒子径および粉体を構成するポリマー構造に大きく影響されることに着目し、鋭意検討した。その結果、乾燥器内へのラテックスの噴霧をスプレーノズルで行って噴霧する液滴の粒径を制御すると共に、乾燥器内の温度、特に乾燥器の出口付近の温度を、ラテックスの最低成膜温度（以下、MFTとする）を基準に設定することにより、得られるアクリル系重合体の粉体特性と、再分散性がともに向上することを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明のアクリル系重合体の製造方法は、アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用気体を送り込み、前記ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得て、この粉体を乾燥器の出口部より回収する工程を有するアクリル系重合体の製造方法において、上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥器入口部付近の乾燥用気体温度を200℃未満とし、かつ乾燥器出口部付近の乾燥用気体温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とすることを特徴とする。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明に用いられる乾燥器について説明する。この乾燥器は、少なくとも乳化重合により得られたラテックスを容器内に噴霧導入するスプレーノズルと、噴霧されたラテックスを乾燥させる乾燥用気体を導入する入口部と、乾燥用気体および乾燥後の粉体の排出口となる出口部とを備えたものである。また、上記スプレーノズルは乾燥器上部に設けられ、上記入口部は噴霧されたラテックスに乾燥用気体があたるように乾燥器上部に設けられ、上記出口部は乾燥器下部に設けられて、乾燥用気体が乾燥器の上部から下部に下降しつつ流れる形態のものをを用いることが好ましい。

また、このような乾燥器の全体形状は特に限定されるものではなく、その容量

も特に制限がなく、実験室で使用するような小規模なスケールのものから、工業的に使用するような大規模なスケールのものまでいずれも使用することができる。

上記スプレーノズルとしては、噴霧するラテックスに0.1～20 MPaの圧力をかけ、ラテックスをノズルから高速で噴出させて微粒化できる圧力ノズルなどが好ましく用いられる。特に、噴霧するラテックスに旋回流を与えて噴出させる加圧旋回ノズルが好ましい。

このスプレーノズルにおいては、ラテックスを微粒化する際の噴霧圧力を調整することによって、得られる粉体の粒子径を調整することができ、所望の粉体性能が得られる粒子径となるように、ラテックスを噴霧できる。所望の粉体性能が得られる粒子径の範囲は、後述するようにそのポリマーの構造などにもよるため、そのポリマーの構造、ラテックスのMFT等に応じて適宜調整される。

またこのような方法によれば、従来例のような回転ディスクを用いた噴霧方式に比較して大きな粒子径の粉体を得ることができる。

上記乾燥器の入口部付近の乾燥用気体温度（以下、入口温度とする）は、200℃未満であり、好ましくは190℃以下である。200℃以上では、得られる粉体の表面部分の融着が進行し、熔融混練時の再分散性が低下し、フィッシュアイ発生量の増加を招く。

また、上記入口温度の下限は特に制限されないが、後述する乾燥器出口部付近の温度が所定の温度範囲内となるように適宜設定され、好ましくは140℃以上である。上記入口温度が140℃未満であると、乾燥用気体の風量が極端に増加してしまう。

上記乾燥器の出口部付近の気体温度（以下、出口温度とする）は、上記ラテックスのMFTに30℃を加えた温度未満である。好ましくはMFTに20℃を加えた温度未満とする。

ここで、ラテックスのMFTとは、ラテックスからフィルムを成膜する際、透明な連続フィルムを形成可能な最低温度のことであり、ラテックス粒子表面のT<sub>g</sub>を代表する値である。また、MFTは粉体構造の決定因子であるラテックスのポリマー粒子表層の付着力に相関し、前記付着力を示す指標ともなる。

このように、MFTを基準とした温度設定をすることで粉体のポリマー構造を制御できる、すなわち粉体の流動性および再分散性などの特性を制御できる。また、ポリマーが多層構造であっても、同様に粉体の粉体特性および再分散性を制御できる。

よって、乾燥器の出口温度をMFTに30℃を加えた温度未満とすれば、組成の異なる複数のラテックスを乾燥させて粉体を得る場合においても、粉体特性及び再分散性の良好な粉体を得ることができる。

上記温度が、ラテックスのMFTに30℃を加えた温度以上である場合、粉体の表面部分の融着が進行して粉体の熔融混練時の再分散性が低下するため、フィッシュアイ発生の増加を招く。

また、乾燥器出口の気体温度の下限は、特に制限しないが50℃より高いことが好ましい。50℃以下であると、粉末の乾燥が不十分となる場合がある。

上記ラテックスのMFTの測定方法としては、まず、水平に設置したアルミニウム製板の両端に、加熱装置や冷却装置を必要に応じて設け、アルミニウム製板に温度勾配を持たせる。次に、前記温度勾配を持たせたアルミニウム製板の上にラテックスを均一に薄く広げ乾燥させる。そして、ラテックスが透明な連続フィルムを形成する最低の温度を測定し、これをMFTとする。

以上説明したような条件で乾燥させて得られる粉体の好ましい粒子径は、粉体のポリマー構造などにも依存するため一概には言えない。例えば、一般にTg（もしくはMFT）が低いものは本質的に粉体性能が悪いため、ガラス転移温度（もしくはMFT）が高いものに比較して粒子径を大きめに設定する必要がある。しかしながら、好ましくは、60～300μmで、より好ましくは100～200μmとされる。粒子径が60μm未満では、微粉の増加などにより、粉体のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性の低下を招き、300μmを超えると、塩化ビニル樹脂などの樹脂粉末と混合する際、分級し易くなり均一に混合できなくなる。

上記製造方法において用いられるアクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスは、特に制限されないが、MFTが20℃以上のものが好ましい。より好ましくはMFTが50℃以上のものである。MFTが20℃より低い場合は、乾

燥器出口温度が50℃以下となり乾燥不十分となる。

このようなラテックスは、具体的に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリルなどのアクリル系単量体を、1種又は2種以上使用して、これらを共重合、シード重合、またはグラフト重合し複合化したものである。また、上記アクリル系単量体以外の単量体として、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1,3-ブタジエン、酢酸ビニル、ビニルピリジン等乳化重合に使用できる単量体を少量組み合わせて使用することも可能であるが、アクリル系単量体を50質量%以上含むことが好ましい。

その他、ジビニルベンゼン、1,3-ブチレンジメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどの架橋剤、メルカプタン類、テレペン類といった連鎖移動剤を併せて使用することも可能である。

上記アクリル系重合体の乳化重合に使用する重合開始剤としては、特に限定されないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、キュメインヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸過物を一成分としたレドックス系開始剤を使用できる。

上記アクリル系重合体の乳化重合に使用する乳化剤としては、特に限定されないが不均化ロジン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸のアルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸アルカリ金属塩を1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

上記製造方法に使用されるラテックスの乳化重合方法や乳化重合条件に特に制限はなく、従来公知の方法や条件で実施できる。

また、上記ラテックスは単独でも良いが、複数のラテックスの混合物であっても良い。

また、乾燥器内での酸化防止のため、噴霧するラテックスに適当な酸化防止剤や添加剤等を加え、噴霧乾燥することもできる。

更には、得られるアクリル系重合体粉体の耐ブロッキング性、嵩比重等の粉体性能を向上させるため、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、などの無機質充填剤やポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等を添加して噴霧乾燥することもできる。

本発明のアクリル系重合体の製造方法においては、上記のように温度調整された乾燥器内に、上記スプレーノズルにより上記乳化重合ラテックスを噴霧し、これを乾燥して出口部分から回収することにより、所望の粉体性能を有するアクリル系重合体の粉体を得ることができる。

なお、本発明においては、噴霧方式、乾燥器入口、出口の気体温度の範囲を規定した以外は噴霧乾燥装置、方法、条件などは特に制限されない。また、乾燥用気体としては、低コストであることから空気が好ましいが、不活性ガスや、空気と不活性ガスを混合して使用することも可能である。

このように本発明のアクリル系重合体の製造方法においては、ラテックスをスプレーノズルを用いて噴霧するとともに、ラテックスのMFTを基準として乾燥器内の温度を制御しているので、粒子径を適切に制御できるとともに、アクリル系重合体（ポリマー）の組成に応じてそのポリマー構造も制御でき、優れた粉体性能の粉体得られる。

すなわち、本発明によれば、粉体取り扱い時のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性等の粉体特性、および塩化ビニル樹脂等の他の樹脂と熔融混練した際の分散性に優れ、フィッシュアイの発生が少ないアクリル系重合体粉末を製造することができる。

#### 実施例

以下、実施例にもとづき本発明を説明する。なお、実施例、比較例中の部数は特にことわりがない限り質量部を表すものである。

アクリル系樹脂組成物の合成を行い、得られたラテックスの最低成膜温度（MFT）を測定後、噴霧乾燥し粉体を回収して、各種物性の評価を行った。乾燥器

出口温度、乾燥器入口温度、評価結果をあわせて表1に示す。

(実施例1、2及び比較例1、2、3)

(1) アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、メチルメタクリレート85部、ブチルメタクリレート15部、tert-ブチルメルカプタン0.003部、アルケニルコハク酸カリウム1.5部、脱イオン水190部を仕込み、窒素置換を行った後、攪拌しながら昇温を開始した。その後、反応器内の温度が40℃に到達した時点で過硫酸カリウム2.0部、脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始し、200分保持した後、得られたラテックスを反応器内より取り出した。

(2) MFTの測定

最低成膜温度測定装置（高林理化（株）製）を使用して、上記ラテックスのMFTを測定した。

このときの測定温度条件を、低温側20℃、高温側180℃とした。

測定の結果、ラテックスのMFTは85℃であった。

(3) 噴霧乾燥

上記ラテックスを乾燥器に導入し噴霧乾燥した。このときの乾燥器としては、直胴部内径3.5m、直胴部高さ4m、コーン部高さ2.8mのものをを用い、噴霧装置としては、加圧ノズル（噴霧圧力 2.4Mpa）を用いた。また、乾燥用気体としては空気を使用した。

このときのラテックス供給速度、加熱ガス送風量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

(4) 各種物性評価

[粉末平均粒子径]

日本工業規格（JIS 第40号）によって規定されている粒度分布評価機器を用い、質量基準のメジアン径（中位径、通常 $D_{50}$ と表記される。）を測定した。（積算質量分布曲線の50%にあたる粒子径）

[粉体流動性]

JIS-K-6721で用いられるかさ比重測定器に粉末を50gr入れ、ダ

ンパーを外した際の流動状態を目視で観察し、次の5段階に分けて評価した。

◎・・・極めて良好

○・・・かなり良好

△・・・良好

×・・・不良

#### [フィッシュアイ評価]

以下に示す配合からなる樹脂を、8インチロール（150℃）を使用し4分間熔融混練した後、上記で得られたアクリル樹脂粉末を2.0部添加し、更に5分間熔融混練して板状の樹脂を切り取り、フィッシュアイ評価用試片を作製した。その後、作製した試片中に含まれる単位面積当たりのフィッシュアイの発生量（個/16cm<sup>2</sup>）を樹脂の後部から光をあてて目視により評価した。

塩化ビニル樹脂（n=1300）	100部
トリメリット酸トリオクチル	
（花王石鹼（株）製 商品名T-80）	80部
Ba-Zn型安定剤	
（日産フェロ（株）製 商品名LTL-45）	1.0部
エポキシ化大豆油	
（東京ファイン（株）製 商品名NF-3000）	5.0部
酸化チタン（石原産業（株）製 商品名R-830）	2.0部
カーボンブラック	0.1部

#### （実施例3.4 比較例4）

##### （1）アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、メチルメタクリレート46部、ブチルアクリレート9部、tert-ドデシルメルカプタン0.01部、アルケニルコハク酸カリウム1.0部、脱イオン水190部を仕込み、窒素置換を行った後、攪拌しながら昇温を開始し、反応器内の温度が、40℃に到達した時点で過硫酸カリウム2.0部、脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始した。その後、120分保持した後、メチルメタクリレート37部、ブチルアクリレート8部の混合物を60

分かけて反応器内に仕込み100分保持した後反応器内より取り出した。

#### (2) MFTの測定

実施例1と同様の方法で行った。測定の結果、ラテックスのMFTは72℃であった。

#### (3) 噴霧乾燥

実施例1と同様の方法で行った。ラテックス供給速度、加熱ガス送風量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

#### (4) 各種物性評価

実施例1と同様の方法で行った。

### (実施例5、6 比較例5)

#### (1) アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスファイト1.5部、水酸化カリウム0.01部、脱イオン水200部を仕込み、窒素置換を行った後、メチルメタクリレート25部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部を攪拌しながら添加し昇温を開始した。その後、反応器内の温度が、50℃に到達した時点でナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部、脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始し、100分保持した。その後、スチレン30部、ブチルアクリレート25部、tert-ドデシルメルカプタン1.0部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部の混合物を100分かけて反応器内に仕込み120分保持した。その後、メチルメタクリレート20部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部の混合物を60分かけて反応器内に仕込み100分保持した後反応器内より取り出した。

#### (2) MFTの測定

実施例1と同様の方法で行った。測定の結果、ラテックスのMFTは62℃であった。

#### (3) 噴霧乾燥

実施例1と同様の方法で行った。ラテックス供給速度、加熱ガス送風量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

#### (4) 各種物性評価

実施例 1 と同様の方法で行った。

##### (比較例 6)

回転ディスク噴霧方式（回転数 15000 rpm）の乾燥器を用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で行なった。

結果、平均粒子径は 50  $\mu\text{m}$  であったが、微粉、粗粉が増加し流動性が低下することが確認された。

##### (比較例 7)

回転ディスク方式により粒子径 100  $\mu\text{m}$  程度の粉を得るため、回転数 6500 rpm にした以外は比較例 4 と同様の方法を行なった。結果、未乾燥の液滴が壁面に付着し、噴霧したラテックスを全量乾燥粉体として回収できなかった。

表1

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
最低 成膜温度 (°C)	85	85	72	72	62	62	85	85	85	72	62	72	62
ラテックス 供給速度 (kg/hr)	45	45	50	50	55	55	45	45	31	50	55	50	55
加熱ガス 送風量 (N・m <sup>3</sup> /hr)	850	800	800	850	900	900	1200	1100	850	1000	1000	810	1000
乾燥器 入口温度 (°C)	160	185	160	185	160	185	195	205	195	205	205	160	205
乾燥器 出口温度 (°C)	70	80	60	80	60	80	120	120	120	105	100	60	100
平均粒子径 D <sub>50</sub> (μm)	95	102	85	91	110	106	96	98	101	88	118	50	(100)
流動性	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	◎	×	—
フィッシュ アイ数 (個/16cm <sup>2</sup> )	65	90	5	18	2	10	1050	1210	1120	285	120	25	—

これらの結果から、実施例 1～6 においては、流動性および再分散性の高い粉体を得られることがわかる。これに比較して、乾燥器内の温度を本発明の規定する範囲外とした比較例 1～5 においては、粉体の再分散性に劣ることがわかる。また、回転ディスクにより噴霧を行った比較例 6 においては、粉体の流動性に劣り、また、同様に回転ディスクを用い、粒子径を大きく設定した比較例 7 においては、粉体を回収することができなかった。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように本発明によれば、ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイ発生量が少ないアクリル系重合体の粉体を得ることができる。

このような粉体特性に優れたアクリル系重合体粉体は、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ABS 樹脂、アクリル樹脂、その他各種エンジニアプラスチックなどの耐衝撃改質剤、滑剤等の加工性改良剤として、好適に用いることができる。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

## 請求の範囲

1. アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを、乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用気体を送り込み、前記ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得て、この粉体を乾燥器の出口部より回収する工程を有するアクリル系重合体の製造方法において、

上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥器入口部付近の乾燥用気体温度を200℃未満とし、かつ乾燥器出口部付近の乾燥用気体温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とすることを特徴とするアクリル系重合体の製造方法。

2. 前記乾燥器入口部付近の乾燥用気体温度が190℃以下であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系重合体の製造方法。

3. 前記乾燥器入口部付近の乾燥用気体温度が140～190℃であることを特徴とする請求項2に記載のアクリル系重合体の製造方法。

4. 前記乾燥器出口部付近の乾燥用気体温度が、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に20℃を加えた温度未満であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系重合体の製造方法。

5. 前記ラテックスの最低成膜温度が、20℃以上であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系重合体の製造方法。

6. 前記ラテックスの最低成膜温度が、50℃以上であることを特徴とする請求項5に記載のアクリル系重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C06J3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl.<sup>7</sup> C06J3/00-3/28Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4816558 A (Roehm GmbH), 28 March, 1989 (28.03.89), Claims & EP 262326 A & JP 63-46229 A & FI 8703414 A & DE 3702997 A & DD 266321 A & CS 8705857 A & CA 1287437 A & ES 2032281 T2	1-6
X	JP 1-275637 A (Rohm GmbH), 06 November, 1989 (06.11.89), Claims; working example & EP 332067 A & DE 3807543 A & US 4892932 A & CA 1334460 B	1-5
X	JP 8-231729 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; comparison examples 8, 11 (Family: none)	1-6
X	JP 8-134224 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; working example 1 (Family: none)	1, 2, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 August, 2001 (01.08.01)Date of mailing of the international search report  
14 August, 2001 (14.08.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04153

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-18086 A (BSAF AG), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims & EP 629650 A & DE 4320220 A & CA 2124742 A & US 5462978 A & ES 2105424-T2	1-6
A	JP 4-145131 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 19 May, 1992 (19.05.92), Claims (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J3/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J3/00-3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4816558 A (ROEHM GMBH) 28. 3月. 1989 (28. 03. 89) 特許請求の範囲&EP 262326 A&JP 63-4622 9 A&FI 8703414 A&DE 3702997 A& DD 266321 A&CS 8705857 A&CA 12 87437 A&ES 2032281 T2	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 08. 01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 1-275637 A (レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ ベシュレンクテル・ハフツング) 6. 11月. 1989 (06. 1 1. 89) 特許請求の範囲及び実施例&EP 332067 A&DE 38 07543 A&US 4892932 A&CA 133446 0 B	1-5
X	JP 8-231729 A (三菱レイヨン株式会社) 10. 19 月. 1996 (10. 09. 96) 特許請求の範囲及び比較例 8, 11 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-134224 A (三菱レイヨン株式会社) 28. 5 月. 1996 (28. 05. 96) 特許請求の範囲&実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2, 5
A	JP 7-18086 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼル シャフト) 20. 1月. 1995 (20. 01. 95) 特許請求の範囲&EP 629650 A&DE 4320220 A&CA 2124742 A&US 5462978 A&E S 2105424 T2	1-6
A	JP 4-145131 A (日本合成ゴム株式会社) 19. 5 月. 1992 (19. 05. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6